

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|--|--|--|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁴ : C07C 311/48 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 90/11999 (43) Date de publication internationale: 18 octobre 1990 (18.10.90) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR90/00240 (22) Date de dépôt international: 5 avril 1990 (05.04.90) | | (74) Mandataires: SUEUR, Yvette etc. ; Cabinet Yvette Sueur S.A.R.L., 35, rue de la Frette, F-95240 Cormeilles-en-Parisis (FR). | |
| (30) Données relatives à la priorité: 89/04504 6 avril 1989 (06.04.89) FR | | (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. | |
| (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 15, quai Anatole-France, F-75700 Paris (FR). HYDRO-QUEBEC [CA/CA]; 75 Ouest, boulevard René-Levesque, Montréal, Québec (CA). | | Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont requises. | |
| (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement) : ARMAND, Michel [FR/FR]; "Les Corjons", F-38410 S.-Martin-d'Uriage (FR). | | | |
| (54) Title: PROCESS FOR SYNTHESIS OF SULFONYLIMIDIDES (54) Titre: PROCEDE DE SYNTHESE DE SULFONYLIMIDURES | | | |
| (57) Abstract | | | |
| <p>The subject matter of the invention is a process for synthesis of sulfonylimidides of general formula $M[(RSO_2)_2N]_y$, in which M represents a metal chosen from among the alkaline metals, the alkaline-earth metals, the rare-earths, Al, Sc, Y and Th. R represents a monovalent radical chosen from among the aliphatic radicals, having 1 to 8 carbon atoms, linear or branched, the alicyclic radicals having 3 to 8 carbon atoms, the aryl radicals having 3 to 8 carbon atoms, and y being a number equal to the valency of M; and characterised by the fact that an ionic nitride of formula M_3N_y, in which M and y have the significance given above, is made to react with a sulfonyl halide corresponding to the formula RSO_2X in which R has the significance given above, and X is chosen from F or Cl, in a polar aprotic solvent.</p> | | | |
| (57) Abrégé | | | |
| <p>L'invention a pour objet un procédé de synthèse de sulfonylimidures. Le procédé de synthèse de sulfonylimidures de formule générale $M[(R^{\circ}O_2)_2N]_y$, dans laquelle M représente un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les terres rares, Sc, Y et Th, R représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux aliphatiques, ayant de 1 à 8 atomes de carbone linéaires ou ramifiés, les radicaux alicycliques ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les radicaux aryliques ayant de 3 à 8 atomes de carbone et y est un nombre égal à la valence de M, est caractérisé en ce que l'on fait réagir un nitride ionique de formule M_3N_y dans laquelle M et y ont la signification donnée ci-dessus, avec un halogénure de sulfonyle répondant à la formule RSO_2X dans laquelle R a la signification donnée ci-dessus, et X est choisi parmi F ou Cl, dans un solvant aprotique polaire.</p> | | | |

DESIGNATIONS DE "DE"

Jusqu'à nouvel avis, toute désignation de "DE" dans toute demande internationale dont la date de dépôt international est antérieure au 3 octobre 1990 a effet dans le territoire de la République fédérale d'Allemagne à l'exception du territoire de l'ancienne République démocratique allemande.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

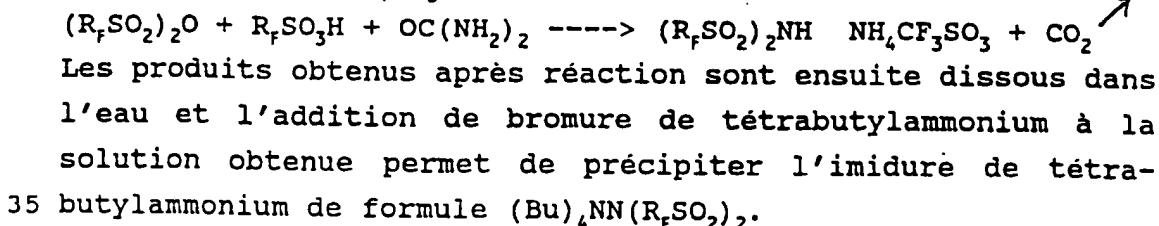
| | | | | | |
|----|-----------------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Autriche | ES | Espagne | MG | Madagascar |
| AU | Australie | FI | Finlande | ML | Mal |
| BB | Barbade | FR | France | MR | Mauritanie |
| BE | Belgique | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BF | Burkina Fasso | GB | Royaume-Uni | NL | Pays-Bas |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BJ | Bénin | IT | Italie | RO | Roumanie |
| BR | Brésil | JP | Japon | SD | Soudan |
| CA | Canada | KP | République populaire démocratique de Corée | SE | Suède |
| CF | République Centrafricaine | KR | République de Corée | SN | Sénégal |
| CG | Congo | LJ | Liechtenstein | SU | Union soviétique |
| CH | Suisse | LK | Sri Lanka | TD | Tchad |
| CM | Cameroun | LU | Luxembourg | TG | Togo |
| DE | Allemagne, République fédérale d' | MC | Monaco | US | Etats-Unis d'Amérique |
| DK | Danemark | | | | |

Procédé de synthèse de sulfonylimidures

La présente invention concerne un procédé de synthèse de sulfonylimidures et plus particulièrement de perfluorosulfonylimidures symétriques.

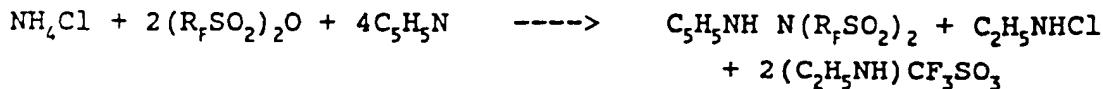
5 Les perfluorosulfonylimidures répondant à la formule générale $M[(R_fSO_2)_2N]_y$, dans laquelle M désigne un métal ou un groupement ammonium quaternaire ou non, les R_f , identiques dans le cas d'imidures symétriques ou différents dans le cas d'imidures dissymétriques, représentent des radicaux monovalents 10 perfluorohydrocarbyles et notamment des radicaux perfluoroalcoyles tels que CF_3 , C_2F_5 , C_4F_9 ou des radicaux perfluoroaryles tels que C_6F_5 , et y est un nombre égal à la valence de M, sont intéressants par les propriétés liées à l'anion correspondant. En effet, la délocalisation de la 15 charge de l'anion sur plusieurs centres électronégatifs, à savoir les atomes F, O et N, induit une basicité et un caractère nucléophile faibles. La stabilité des liaisons covalentes permet de plus un domaine étendu de stabilité redox, en particulier aux potentiels anodiques. Les perfluorosulfonylimidures de métaux alcalins et notamment de lithium sont 20 en particulier utilisables pour former des solutions solides avec des matériaux macromoléculaires du type des polyéthers, lesdites solutions solides trouvant une application comme électrolytes solides polymères dans la production de générateurs primaires ou secondaires tout-solide en films minces 25 (US-A-4505997). Ils sont également utiles comme sels dans les électrolytes liquides.

L'un de ces procédés décrit dans EP-96629 consiste tout d'abord à faire réagir l'anhydride $(R_fSO_2)_2O$ avec l'urée et un 30 acide sulfonique R_fSO_3H selon la réaction :



Par une réaction d'échange ionique entre ce composé et le tétraphénylborohydure de sodium, on forme l'imidure de sodium $\text{NaN}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2$.

Le second desdits procédés consiste à faire réagir
 5 l'anhydride $(R_fSO_2)_2O$ avec la pyridine et le chlorure
 d'ammonium selon le schéma réactionnel :

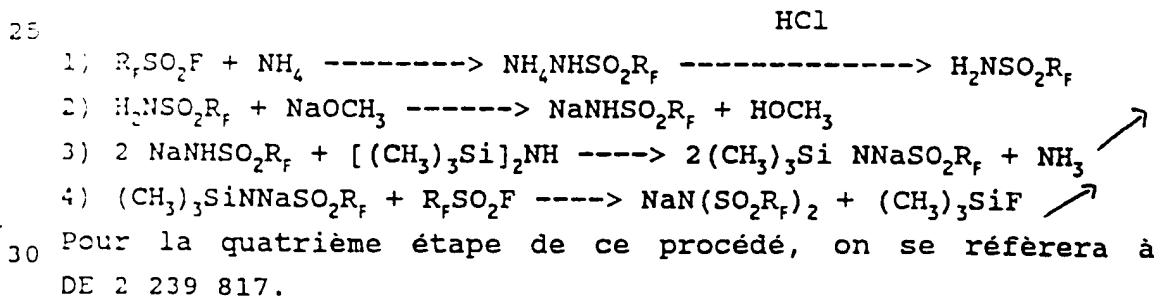


Les produits de la réaction sont dissous dans l'eau et
l'addition de bromure de tétrabutylammonium à la solution
obtenue conduit à la précipitation de l'imidure de tétra-
butylammonium puis aux sels d'autres métaux comme indiqué
pour la première méthode.

Les procédés précités ne sont pas satisfaisants pour une production des imidures à grande échelle car les rendements globaux sont faibles et les anhydrides précurseurs $(R_2SO_2)_2O$ ne sont pas accessibles aisément.

On peut encore obtenir les imidures mentionnés plus haut à partir des précurseurs R_2SO_2F en faisant appel au procédé de synthèse en quatre étapes proposé par J. FOROPOULOS et D.C. DESMARTEAU dans la revue INORGANIC CHEMISTRY, Vol. 23 (1984), N° 23, pages 3720 à 3723.

Dans ce procédé qui conduit à l'imidure de sodium, le schéma réactionnel est le suivant :



Outre un rendement faible, généralement inférieur à 50 %, ce procédé ne peut se généraliser à l'utilisation de précurseurs du type chlorure de sulfonyle R_fSO_2Cl car ces composés ne donnent pas, par action de l'ammoniac, l'amide $H_2NSO_2R_f$ qui est produite dans la première étape de la méthode et qui est

nécessaire pour la mise en oeuvre des étapes ultérieures de cette méthode.

Un autre procédé consiste à obtenir des composés du type amide d'acide N-(amidosulfonyl)-sulfonique N'-substitué par réaction d'un amide d'acide sulfonique avec un halogénure d'acide sulfamique.

Un autre procédé a alors été mis au point pour la synthèse de sulfonylimidures de formule $M[(RSO_2)_2N]_y$, dans laquelle R représente un radical hydrocarbyle et plus particulièrement un radical perfluorohydrocarbyle R_f , et M et y ont les significations données plus haut, à partir des fluorures ou des chlorures de sulfonyle correspondants, utilisés comme précurseurs. Ce procédé consiste à faire réagir une composante silazane avec une composante halogénure de sulfonyle. La composante silazane est un silazane ou l'association d'un dérivé silazane avec un fluorure ayant une faible énergie réticulaire. La composante halogénure de sulfonyle est un fluorure de sulfonyle ou l'association de chlorure de sulfonyle et d'un fluorure à faible énergie réticulaire. Ce procédé permet d'obtenir respectivement en une seule étape ou en deux étapes, les sulfonylimidures dissymétriques avec des rendements élevés. Toutefois les silazanes ou leurs dérivés sont d'un emploi délicat, car ils sont sensibles à l'air. En outre, il s'agit de composés onéreux.

On a maintenant trouvé un nouveau procédé de synthèse de sulfonylimidures à partir d'halogénure de sulfonyle et de nitrures ioniques, produits d'usage courant et d'un emploi aisés. Ce procédé est d'une grande simplicité à toute échelle et met en oeuvre les nitrures qui sont des composés de faible coût, d'emploi aisés (solides) et obtenus facilement par réaction directe des éléments (azote + métal).

L'invention a pour objet un procédé de synthèse de sulfonylimidures de formule générale $M[(RSO_2)_2N]_y$, dans laquelle M représente un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les terres rares, Al, Sc, Y et Th, R représente un radical monovalent choisi parmi les

radicaux aliphatiques ayant de 1 à 8 atomes de carbone linéaires ou ramifiés, les radicaux alicycliques ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les radicaux aryliques ayant de 3 à 8 atomes de carbone et y est un nombre égal à la valence de M, 5 caractérisé en ce que l'on fait réagir un nitrure ionique de formule M_3N_y , dans laquelle M et y ont la signification donnée ci-dessus, avec un halogénure de sulfonyle répondant à la formule RSO_2X , dans laquelle R a la signification donnée ci-dessus, et X est choisi parmi F ou Cl, dans un solvant apro- 10 tique polaire.

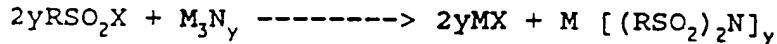
Les radicaux R peuvent comporter des atomes d'halogène, par exemple des atomes de chlore ou de fluor.

Les radicaux R ayant de 1 à 4 atomes de carbone sont particulièrement intéressants.

15 Le procédé est mis en oeuvre à une température comprise entre 0°C et 150°C. Généralement une température inférieure à 40°C convient.

20 Le procédé est particulièrement adapté à la préparation de sulfonylimidures de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, en particulier de lithium et de magnésium.

La réaction a lieu selon le schéma :



Les nitrures ioniques appropriés pour le procédé de l'invention sont des composés qui contiennent l'entité N^{3-} et 25 qui s'hydrolysent facilement pour produire l'ammoniac. Comme exemples de tels nitrures, on peut citer les nitrures de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, de terres rares, d'aluminium, de scandium, d'yttrium, de thorium.

Les nitrures préférés sont les nitrures de métaux alcalins et 30 les nitrures de métaux alcalino-terreux.

Les solvants aprotiques polaires peuvent être choisis parmi les éthers tels que le tétrahydrofurane (THF), le diméthoxyéthane (DME), les glymes, les amides tels que le diméthylformamide (DMF), la N-méthylpyrrolidone (NMP), la 35 tétraméthylurée (TMU), la diméthyléthylèneurée (DMU), la tétraéthylsulfonamide (TESA), le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Lorsque l'halogénure de sulfonyle utilisé pour la réaction est un fluorure de sulfonyle, on utilise de préférence les éthers DME et THF qui forment des milieux suffisamment solvatants pour permettre une réaction rapide. Lorsque 5 l'halogénure de sulfonyle utilisé est un chlorure, l'emploi de solvants très donneurs de doublets électroniques, du type amide, purs ou sous forme de mélanges avec des éthers, est nécessaire.

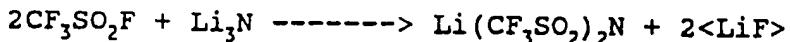
Le procédé de l'invention est particulièrement intéressant pour la synthèse d'imides perfluorés, dans lesquels le 10 radical R est un radical perfluoroalkyle ou perfluoroaryle.

La présente invention est décrite plus en détails par les exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

15

EXEMPLE 1

Préparation du bis trifluorométhanesulfonylimidure de lithium
A une suspension de 35 g de nitrure de lithium dans 500 ml de THF maintenue à - 18°C dans un autoclave, on a ajouté lentement 304 g de fluorure de trifluorométhanesulfonyle. Le 20 récipient a été fermé et agité à la température de 50°C jusqu'à l'observation d'une chute de la pression dans le réacteur. La réaction s'est effectuée selon le schéma réactionnel suivant :



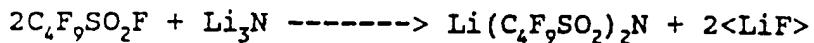
25 Le fluorure de lithium insoluble dans le THF a été éliminé par filtration ; le solvant a été évaporé et un résidu solide de bis trifluorométhanesulfonylimidure de lithium a été obtenu. Ce composé a été purifié par lavage au dichlorométhane et on a obtenu 260 g, correspondant à un rendement de 30 90 %.

EXEMPLE 2

Préparation du bis (perfluorobutanesulfonyl) imidure de lithium

6,04 g de fluorure de perfluorobutane sulfonyle ont été 35 ajoutés à 350 mg de nitrure de lithium en suspension dans 20 ml de THF anhydre.

Le mélange a été agité à température ambiante pendant 48 h. La réaction s'est effectuée selon le schéma réactionnel suivant :

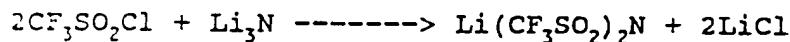


5 L'imidure produit de la réaction a été obtenu par évaporation du solvant après filtration pour éliminer le florure de lithium insoluble formé. On a ainsi obtenu 4,9 g d'imidure de lithium, correspondant à un rendement de 84 %.

EXEMPLE 3

10 Préparation du bis (trifluorométhane sulfonyle) imidure de lithium

22 ml de chlorure de trifluorométhanesulfonyle ont été ajoutés à une suspension de 3,5 g de nitrure de lithium dans 100 ml d'un mélange de DMF et de DME (50/50). La dissolution du nitrure s'est produite en quelques minutes sous agitation à la température ambiante. La réaction s'est effectuée selon le schéma réactionnel suivant :



20 La solution a été filtrée puis évaporée sous pression réduite. Le mélange de chlorure et d'imidure de lithium a été séparé par lavage à l'acetonitrile dans lequel seul l'imidure est soluble, et 26 g du sel de lithium du trifluorométhane-sulfonimide ont été obtenus.

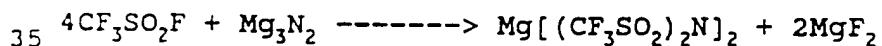
Le rendement en imidure était de : 90 %.

EXEMPLE 4

25 Préparation de bis (trifluorométhanesulfonyle) imidure de magnésium

30 A une suspension de 100 g de nitrure de magnésium en suspension dans 500 ml d'un mélange de dyglyme et de TMU (50/50) dans un autoclave et refroidie à - 20°C, on a ajouté 608 g de fluorure de trifluorométhanesulfonyle. Après fermeture de l'autoclave, le mélange a été porté à 80°C pendant 24 heures.

La réaction s'est effectuée selon le schéma réactionnel :



La solution obtenue a été filtrée, puis évaporée sous pression réduite.

On a alors obtenu un résidu sec constitué par 530 g d'imidure de magnésium correspondant à un rendement de 90,7 %.

EXAMPLE 5

Préparation du bis (méthanesulfonyl) imidure de lithium

5 A 23 g de chlorure de méthane sulfonyle $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ dans 100 ml de DMF, on a ajouté 3,5 g de nitrure de lithium. Après dissolution de la phase solide, on a évaporé le solvant et on a lavé le résidu sec par du THF anhydre pour éliminer le chlorure de lithium formé. Le résidu sec a été extrait par le 10 méthanol, puis desséché. On a obtenu 14,6 g de $\text{Li}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ correspondant à un rendement de 82 %, selon le schéma réactionnel :



15 Les sels obtenus par mise en oeuvre directe du procédé selon l'invention sont des produits stables et isolables. A partir de ces sels, on peut obtenir aisément les imides correspondants. Une possibilité consiste à acidifier une solution aqueuse du sel par un acide fort, puis à extraire l'imide formé par un solvant immiscible à l'eau, en 20 particulier l'éther éthylique.

EXAMPLE 6

Préparation du bis (trifluorométhanesulfonyl) imide

25 Le résidu sec d'imidure de magnésium obtenu à l'exemple 4 a été traité par 200 ml d'acide sulfurique anhydre et distillé sous pression réduite (2×10^{-3} torr à 90°C). On a obtenu 500 g d'imide pure sous forme d'un solide hygroscopique fondant à $30 - 35^\circ\text{C}$.

30 Pour préparer un nouveau sel à partir de l'imide ainsi obtenu, on fait réagir l'imide avec un oxyde, un hydroxyde ou un carbonate approprié.

35 Ainsi, à partir des sulfonylimidures aisément accessibles par le procédé selon l'invention, on peut préparer, par simple échange de cations, des sulfonylimidures non accessibles par le procédé, par exemple parce que le nitrure correspondant n'existe pas. Parmi ces sulfonylimidures, on peut citer les sulfonylimidures d'ammonium quaternaire, et notamment les sulfonylimidures de tétra n-butylammonium.

Ces composés, plus particulièrement les trifluorométhane sulfonylimidures, sont particulièrement intéressants en électrochimie.

EXAMPLE 7

5 Préparation d'un film mince polymère - imidure

2,9 g du composé $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ de l'exemple 1 ont été dissous avec 4,4 g de poly(oxyde d'éthylène) de masse moléculaire 5.10^6 dans 200 ml d'acétonitrile. 15 ml de la solution visqueuse obtenue ont été coulés sur une plaque de polytétra-fluoroéthylène dans un anneau de verre de 60 mm de diamètre. 10 Après évaporation du solvant dans une étuve à 60°C, on a obtenu un film élastique et amorphe de $220 \mu\text{m}$ d'épaisseur du complexe polymère-sel. Ce matériau présente à 25°C une conductivité ionique de $2.10^{-5} (\Omega\text{cm})$ et peut être utilisé 15 pour la constitution de générateurs primaires ou secondaires tout-solide dont l'électrode négative est constituée de lithium métallique ou d'un de ses alliages tel le lithium-aluminium.

20

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse de sulfonylimidures de formule générale $M[(RSO_2)_2N]_y$, dans laquelle M représente un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les terres rares, Al, Sc, Y et Th, R représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux aliphatiques ayant de 1 à 8 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, les radicaux alicycliques ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les radicaux aryliques ayant de 3 à 8 atomes de carbone et y est un nombre égal à la valence de M, caractérisé en ce que l'on fait réagir un nitrure ionique de formule M_3N_y , dans laquelle M et y ont la signification donnée ci-dessus, avec un halogénure de sulfonyle répondant à la formule RSO_2X , dans laquelle R a la signification donnée ci-dessus, et X est choisi parmi F ou Cl, dans un solvant aprotique polaire.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical R est chloré ou fluoré.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que R est un radical perfluoroaryle.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le radical R comporte de 1 à 4 atomes de carbone.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que R est un radical perfluoroalkyle.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que M est choisi parmi les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux.
- 25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le solvant polaire aprotique est choisi parmi les éthers, les amides, le diméthylsulfoxyde.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 90/00240

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all)

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl. ⁵ C 07 C 311/48

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

| Classification System | Classification Symbols |
|---|------------------------|
| Int.Cl. | C 07 C 311/48 |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ | |

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹

| Category ¹⁰ | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
|------------------------|---|-------------------------------------|
| A | BE, A, 696926 (BAYER) 18 September 1967 see abstract B | 1 |
| A | DE, A, 2239817 (BAYER) 21 February 1974 see page 2 | 1 |
| A | EP, A, 0096629 (ANVAR) 21 December 1983 see page 8 & US, A, 4505997 | 1 |
| A | Chemical Abstracts, volume 74, No. 9, 1 March 1971, (Columbus, Ohio, US) A.J. Gordon et al.: "Chemistry of imides. II. Cyclic imides and some unusual products from some diacid chlorides and lithium nitride", see page 312, abstract 41848d, & J. Org. Chem. 1971, 36(1), 44-5 | 1 |

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

23 July 1990 (23.07.90)

Date of Mailing of this International Search Report

29 August 1990 (29.08.90)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9000240
SA 36513

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/08/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----------|------------------|
| BE-A- 696926 | 18-09-67 | DE-B- | 1249259 | |
| | | DE-B- | 1249260 | |
| | | FR-A- | 1518547 | |
| | | GB-A- | 1142187 | |
| | | US-A- | 3483208 | 09-12-69 |
| DE-A- 2239817 | 21-02-74 | None | | |
| EP-A- 0096629 | 21-12-83 | FR-A, B | 2527602 | 02-12-83 |
| | | AU-B- | 557634 | 24-12-86 |
| | | AU-A- | 1525283 | 08-12-83 |
| | | CA-A- | 1197286 | 26-11-85 |
| | | JP-A- | 2037673 | 07-02-90 |
| | | JP-A, B | 58225045 | 27-12-83 |
| | | OA-A- | 7447 | 31-12-84 |
| | | US-A- | 4505997 | 19-03-85 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 90/00240

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB⁴:

C 07 C 311/48

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée ⁸

| Système de classification | Symboles de classification |
|---------------------------|----------------------------|
| CIB ⁴ | C 07 C 311/48 |

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰

| Catégorie ¹¹ | Identification des documents cités ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹² | N° des revendications visées ¹³ |
|-------------------------|---|--|
| A | BE, A, 696926 (BAYER) 18 septembre 1967 voir le résumé B | 1 |
| A | DE, A, 2239817 (BAYER) 21 février 1974 voir page 2 | 1 |
| A | EP, A, 0096629 (ANVAR) 21 décembre 1983 voir page 8 | 1 |
| A | & US, A, 4505997 | |
| A | Chemical Abstracts, volume 74, no. 9, 1er mars 1971, (Columbus, Ohio, US) A.J. Gordon et al.: "Chemistry of imides. II. Cyclic imides and some unusual products from some diacid chlorides and lithium nitride", voir page 312, abrégé 41848d, & J. Org. Chem. 1971, 36(1), 44-5 | 1 |
| | ----- | |

* Catégories spéciales de documents cités: ¹¹

- A = document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- E = document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- L = document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- O = document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- P = document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

• T = document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

• X = document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

• Y = document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

• & = document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 juillet 1990

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29 AOUT 1990

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

MIST TAZELAATI

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9000240
SA 36513

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22/08/90.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|------------------------|---|----------|------------------------|
| BE-A- 696926 | 18-09-67 | DE-B- | 1249259 | |
| | | DE-B- | 1249260 | |
| | | FR-A- | 1518547 | |
| | | GB-A- | 1142187 | |
| | | US-A- | 3483208 | 09-12-69 |
| DE-A- 2239817 | 21-02-74 | Aucun | | |
| EP-A- 0096629 | 21-12-83 | FR-A, B | 2527602 | 02-12-83 |
| | | AU-B- | 557634 | 24-12-86 |
| | | AU-A- | 1525283 | 08-12-83 |
| | | CA-A- | 1197286 | 26-11-85 |
| | | JP-A- | 2037673 | 07-02-90 |
| | | JP-A, B | 58225045 | 27-12-83 |
| | | OA-A- | 7447 | 31-12-84 |
| | | US-A- | 4505997 | 19-03-85 |